

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2017

Petr Kelíšek



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**FUKCIONALIZACE POLYPROPYLENU  
ROUBOVÁNÍM**

FUNCTIONALIZATION OF POLYPROPYLENE BY GRAFTING

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Petr Kelíšek

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.

**BRNO 2017**

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1066/2016  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Petr Kelíšek**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.**  
Akademický rok: 2016/17

### Název bakalářské práce:

Funkcionalizace polypropylenu roubováním

### Zadání bakalářské práce:

Vypracovat literární rešerši na téma modifikace PP roubováním kyselinou mléčnou a jejími deriváty  
Navrhnout a připravit vzorky funkcionalizovaného PP  
Vyhodnotit základní vlastnosti vzorků a doporučit další postup výzkumu

### Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

-----  
Petr Kelíšek  
student(ka)

-----  
doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.  
vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **Abstrakt**

Bakalářská práce pojednává o funkcionalizaci polypropylenu roubováním. Teoretická část obsahuje dosavadní poznatky o vlastnostech polypropylenu, kyselině polymléčné, o radikálovém roubování, faktorech ovlivňujících vlastnosti tímto způsobem funkcionalizovaného polymeru a o modifikaci směsi nemísitelných polymerů pomocí kompatibilizéru. Experimentální část práce se zabývá přípravou vzorků polypropylenu roubovaného kyselinou polymléčnou a směsí polypropylenu a kyseliny polymléčné za různých podmínek v hnětiči. V průběhu hnětení byl sledován točivý moment a teplota. Vzniklé materiály byly vyhodnoceny porovnáním jejich základních vlastností (pevnost v tahu, index toku taveniny).

## **Abstract**

This bachelor thesis deals with the study of functionalization of polypropylene by grafting. The theoretical part summarizes current knowledge about the properties of polypropylene, polylactic acid, radical grafting, factors influencing the properties of such functionalized polymers and modification of immiscible polymers by the aid of compatibilizer. In the experimental part, samples of polypropylene grafted with polylactic acid, and blends of polypropylene with polylactic acid were prepared on an internal mixer under different conditions. Temperature and torque were monitored during the mixing. Created materials were evaluated by comparing their base properties (tensile strength, melt flow index).

## **Klíčová slova**

Polypropylen (PP), kyselina polymléčná (PLA), reakce v tavenině, roubování, modifikace

## **Keywords**

Polypropylene (PP), polylactic acid (PLA), reaction in the melt phase, grafting, modification

KELÍŠEK, P. *Fukcionalizace polypropylenů roubováním*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 32 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. Jaroslav Petruň, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

*Děkuji vedoucímu práce doc. RNDr. Jaroslavu Petruňovi, CSc. za odborné vedení, cenné rady, čas věnovaný při konzultacích a řešení bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval také Mgr. Petře Zbořilové, PhD. za cenné rady a za čas a prostory poskytnuté na půdě POLYMER INSTITUTE BRNO k vypracování této práce.*

## OBSAH

1	ÚVOD.....	6
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	7
2.1	POLYPROPYLEN.....	7
2.1.1	Vlastnosti isotaktického PP.....	8
2.2	ROUBOVÁNÍ.....	8
2.2.1	Radikálové roubování.....	9
2.2.2	Používané iniciátory.....	11
2.2.3	Vliv teploty na roubovací reakci.....	13
2.2.4	Vedlejší reakce při roubování.....	13
2.2.4.1	$\beta$ -štěpení.....	13
2.2.4.2	Síťování polymeru a roubovaného oligomeru.....	14
2.2.4.3	Rekombinace s ostatními složkami reakční násady.....	15
2.2.4.4	Homopolymerace monomeru.....	15
2.2.4.5	Degradace způsobená tepelným a mechanickým namáháním.....	15
2.2.5	Roubovaný oligomer – kyselina polymléčná.....	15
2.3	MODIFIKACE PP/PLA SMĚSI POMOCÍ KOMPATIBILIZÁTORU.....	17
2.4	MOŽNÉ VYUŽITÍ PP-G-PLA A PP/PLA KOMPATIBILIZOVANÉ SMĚSI.....	18
2.5	CÍLE PRÁCE.....	18
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	19
3.1	MATERIÁLY.....	19
3.2	POUŽITÉ PŘÍSTROJE.....	20
3.3	METODY.....	20
3.3.1	Příprava PP-g-PLA a PLA/PP směsi v hnětiči.....	20
3.3.2	Příprava desek pro tahové zkoušky.....	21
3.3.3	Příprava tělísek pro tahové zkoušky.....	21
3.3.4	Zkoušky v tahu.....	21
3.3.5	Stanovení indexu toku taveniny.....	21
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	22
4.1	TOČIVÝ MOMENT.....	22
4.2	TAHOVÉ ZKOUŠKY.....	23
4.3	INDEX TOKU TAVENINY.....	27
5	ZÁVĚR.....	28
6	LITERATURA.....	29
7	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	32

# 1 ÚVOD

Polyolefiny jsou skupina plastů ve světě nesrovnatelně rozšířenou s ostatními typy polymerních materiálů. Jejich hlavními výhodami jsou vynikající vlastnosti v poměru s velmi nízkou výrobní cenou. Těmito vlastnostmi pak je snadná zpracovatelnost, dobrá chemická netečnost, elektroizolační schopnosti a široký rozsah použití. I přesto jsou však na ně kladeny nároky, které homopolymery polyolefinů nedokáží splnit. Možností, jak upravit jejich mechanické a fyzikální vlastnosti, je funkcionalizace. Ta se v posledních letech stala jedním z nejvíce zkoumaných rozšiřujících se odvětví studie polymerních materiálů.

Nejčastější formou funkcionalizace je roubování (grafting) monomeru či oligomeru na lineární polymerní řetězec polyolefinů. Nejčastějším způsobem roubování je pomocí radikálů, a to převážně peroxidů, které se po vystavení zvýšené teplotě homolyticky štěpí na radikály. Roubovanou látkou poté mohou být různé sloučeniny, zejména pak anhydridy a estery, popřípadě jejich deriváty. Pokud se jedná o polární monomer, zlepšenými vlastnostmi pak může být hydrofilita, adheze k polárním materiálům a mísitelnost s dalšími polymery. Roubovaný polypropylen se tak využívá nejčastěji jako kompatibilizátor směsi polyolefinů s polyamidem nebo polyesterem, případně u kompozitních materiálů s polymerní maticí ke snížení mezifázového napětí. Jako roubovaná látka je použita kyselina polymléčná. Tato kyselina je lineárním alifatickým polyesterem, jenž dosti snadno hydrolyzuje a podléhá degradaci v životním prostředí. Naroubováním této látky na nepolární polypropylenový řetězec dojde nejen ke změně mechanických a chemických vlastností, ale také se výrazně zlepší biodegradabilita polyolefinu, který je v přírodě rozložitelný až po velmi dlouhé době.

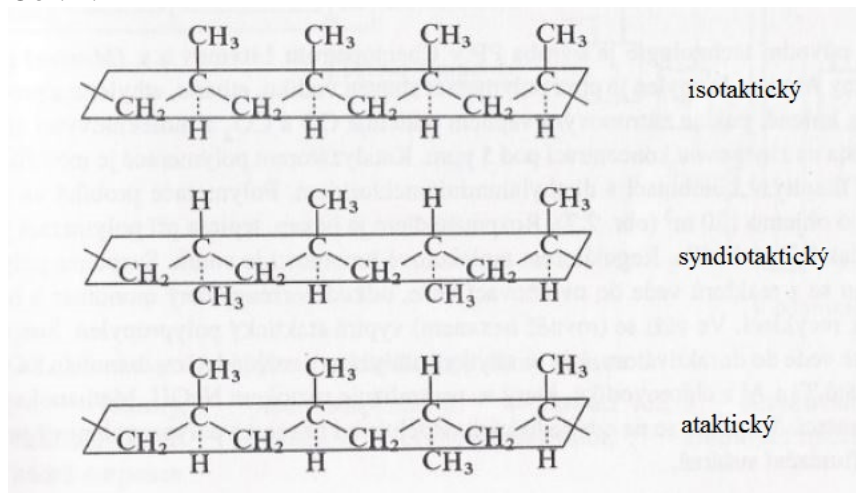
Kromě roubování je možné také smísit oba polymery přímo v tavenině. Jelikož jsou však termodynamicky nemísitelné, dochází ke vzniku heterogenního systému. Jednou z možností vylepšení mezifázové adheze dvou nemísitelných látek je využití kompatibilizátoru, tedy nepolárního polymeru funkcionalizovaného tak, aby obsahoval polární skupiny. Díky specifickým interakcím na rozhraní fází pak vzniká stabilnější tavenina a je zajištěna lepší homogenita.

Za účelem sledování chování taveniny během hnětení byl vybrán hnětič Brabender Plasti-corder, u kterého byla možnost sledovat točivý moment taveniny v průběhu reakce v tavenině i po ní.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Polypropylen

Polypropylen je polymer patřící do skupiny látek označovaných polyolefiny, jedná se o druhý nejčastěji vyráběný termoplast na světě. Získává se polymerací monomeru propylenu, který se získává z petrochemických surovin ropy a zemního plynu rektifikací, popřípadě krakováním [1]. Z hlediska pravidelnosti struktury můžeme nerozvětvený PP rozdělit na isotaktický, syndiotaktický a ataktický. Struktury těchto jednotlivých typů PP jsou znázorněny na Obr. 1.



Obr. 1: Struktura řetězců různých typů polypropylenu [1]

U isotaktického PP jsou všechny methylové skupiny na terciárním uhlíku orientovány na stejnou stranu pomyslné roviny proložené řetězcem PP, který je znázorněn v planární formě *trans*. Syndiotaktický PP má tyto methylové skupiny orientované střídavě pod rovinou a nad ní a ataktický PP má methylové skupiny orientované nad rovinou a pod rovinou řetězce, tyto skupiny se nestřídají pravidelně, ale jsou statisticky distribuovány. V průmyslu má jednoznačně největší využití isotaktický PP, avšak ani tento PP nemá všechny methylové skupiny orientovány na jednu stranu v celém řetězci, pokaždé obsahuje určitou ataktickou část, a to kolem 1 %. Tato ataktická část poté snižuje teplotu tání a obecně zhoršuje jeho mechanické a chemické vlastnosti [2].

Polymerace monomeru může probíhat radikálově, nebo iontově, avšak u obou těchto postupů vzniká polymer rozvětvený, ataktický a s nízkým polymeračním stupněm, který nenalezl žádné větší využití. Teprve v roce 1954 Giulio Natta [4] zjistil, že za přítomnosti katalyzátoru chloridu titanitého nebo diethylaluminium-chloridu – Zieglerův typ vzniká vysokomolekulární produkt o vysoké krystalinitě a pravidelné struktuře. Tato polymerace má výborný výtěžek a díky postupnému zlepšování složení katalyzátoru je dnes využívána již pátá generace těchto katalyzátorů, která dosahuje až 98% indexu isotakticity a účinnosti větší než 1000 kg PP na 1 g spotřebovaného titanu. Z PP se tak stal druhý nejvíce syntetizovaný polymer a jeho roční výroba dosáhla v roce 2007 celosvětově 40 milionů tun [3].

Před rokem 1965 ještě nebyl polymer značně komerčně využíván, protože byl znám pro svou „náročnou zpracovatelnost“. Technické studie poukázaly na vysokou elasticitu taveniny, která působí jako zásadní faktor při zpracování polymeru. Ke změně došlo po předložení tří



návrhů ovlivnění vlastností PP. Šlo o tzv. „kontrolovanou reologii“, dále o zdůvodnění vysoké elasticity specifickou částí podílu distribuční křivky molekulární hmotnosti PP, kdy za vysokou elasticitu je zodpovědná vysokomolekulární část polydisperzního systému a dále pak snížení vysokomolekulárního podílu náhodným štěpením řetězce provedeným v extrudéru za vysoké teploty (přibližně 400 °C). Pozdější patenty začleňující do procesu volné radikály vzniklé působením peroxidových iniciátorů poté umožnily razantní snížení teploty extruze [7].

Využití nalézá zejména při výrobě vláken, filmů, obalů, automobilových součástí a součástí přístrojů a strojů. Zpracovává se nejčastěji zvlákňováním pro netkané textilie, vstřikováním na přístrojové desky, ventilátory a nárazníky, vyfukováním na duté předměty menších velikostí a na folie a vytlačováním na tvarovky, trubky a bloky [2].

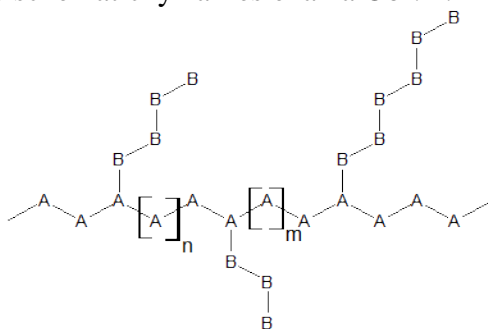
### 2.1.1 Vlastnosti isotaktického PP

Obecně závisí vlastnosti i-PP na jeho isotakticitě (procento isotaktické fáze v řetězci), polymeračním stupni a indexu polydisperzity. Se zvyšováním indexu lomu taveniny, indexu isotakticity a stupně polydisperzity dochází ke zvýšení tuhosti, tvrdosti a teploty měknutí. Naopak při snížení indexu toku a indexu isotakticity dochází k růstu tažnosti a rázové houževnatosti. Je tedy při syntéze PP nutno zohlednit, pro jakou technologickou aplikaci se bude daný polymer využívat [6].

Isotaktický PP je, podobně jako PE, nepolární, tudíž má velmi dobré elektroizolační vlastnosti a chemickou odolnost. Díky struktuře dosahuje jeho krystalinita až 75 %, díky této skutečnosti je neprůhledný. Bod tání u komerčně prodáváného i-PP dosahuje 157–171 °C. Při 155–156 °C začíná i-PP měknout, při 240 °C se začíná i-PP rozkládat. Jeho hustota je 0,90 až 0,91 g/cm<sup>3</sup> [5, 19].

## 2.2 Roubování

Polyolefiny mají vynikající zpracovatelnost, dobré chemické a mechanické vlastnosti a širokou škálu využití. Díky své nepolaritě však nejsou kompatibilní s polárními pryskyřicemi, polyamidy a polyestery. Tento atribut může být změněn naroubováním vhodného monomeru, oligomeru nebo makromonomeru. Roubováním se označuje proces tvorby rozvětveného polymeru, který vzniká navázáním postranních větví na hlavní lineární polymerní řetězec. Tyto postranní řetězce se od toho hlavního liší svým chemickým složením. Jinými slovy, monomery, ze kterých se skládá hlavní polymerní řetězec, se musí lišit od monomerů, ze kterých jsou složeny naroubované postranní řetězce [19]. Struktura roubovaného kopolymeru je schématicky zakreslena na Obr. 2.



Obr. 2: Schématické znázornění struktury roubovaného polymeru [19, 20]

### 2.2.1 Radikálové roubování

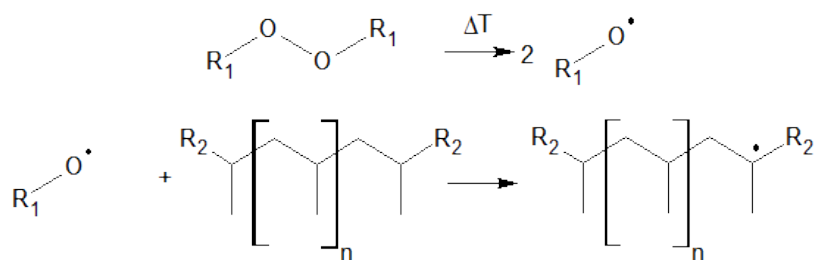
Nejčastěji používanou metodou k funkcionalizaci polyolefinů je reaktivní extruze využívající roubování vyvolané volnými radikály. Tento proces obecně zahrnuje radikálový iniciátor, polymer a roubovaný monomer, případně oligomer [8].

Součástí extruze mohou být sekce sestav se šneky případně segmenty intenzivního míchání za účelem vytvoření co největší plochy povrchu, na které dochází ke styku s roubovaným monomerem. U takového reakčního systému je nutné zařídit dostatečně účinné míchání monomeru, aby nevznikaly heterogenní fáze homopolymeru v tavenině. V některých případech je však jev žádoucí a je jej využíváno pro syntézu produktů s vrstvou homopolymeru pod vrstvou polymeru roubovaného [7].

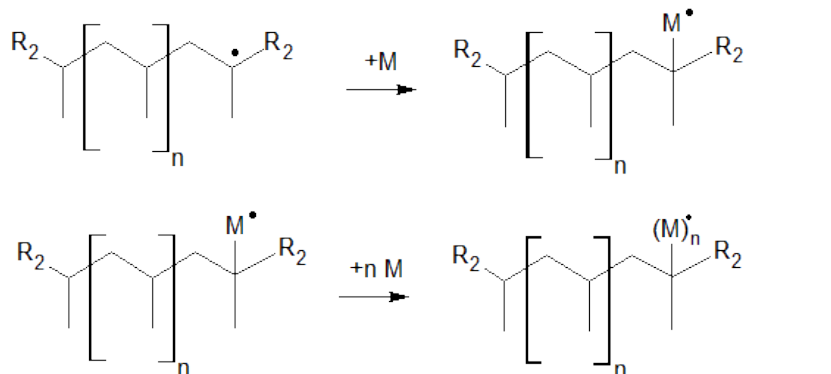
Roubování je převážně prováděno pomocí radikálového mechanismu, který má, podobně jako každá řetězová polymerace, tři hlavní fáze. Těmito fázemi jsou: iniciace, propagace a terminace. V první fázi dochází k zahájení celé reakce vznikem primárních radikálů. Toho bývá docíleno nejčastěji termickým rozkladem iniciátoru, a to ve většině případů pomocí peroxidu, který obsahuje jednu či více termicky labilních vazeb O-O ve své molekule. Dochází k homogennímu štěpení vazby a ke vzniku dvou radikálů, tedy vysoce reaktivních částic obsahujících nepárový elektron. Takto vzniklé radikály poté napadají polymerní řetězec, ze kterého štěpí vodík z nejjednodušší napadnutelného místa, tedy v případě PP z terciárního uhlíku, a vzniká aktivní centrum. Následuje propagace. Zde dochází k reakci roubované látky se vzniklým aktivním centrem a vznikají tzv. rouby. Délka a četnost těchto roubů může být různá a závisí na reaktivitě roubované látky a její schopnosti homopolymerovat nebo se síťovat. Poslední fází je terminace, kdy dochází k zániku aktivních center a radikálů dvěma různými cestami. Jedná se o rekombinaci a disproportionaci [12]. Jednotlivé fáze jsou vyobrazeny na Obr. 3.

Kromě těchto tří hlavních fází probíhají také vedlejší reakce, o kterých bude dále pojednáváno v kapitole 2.2.4. Jedná se o  $\beta$ -štěpení, rekombinaci s iniciátorem nebo antioxidantem, degradaci (mechanickou a termickou) a o homopolymeraci monomeru nebo síťování oligomeru.

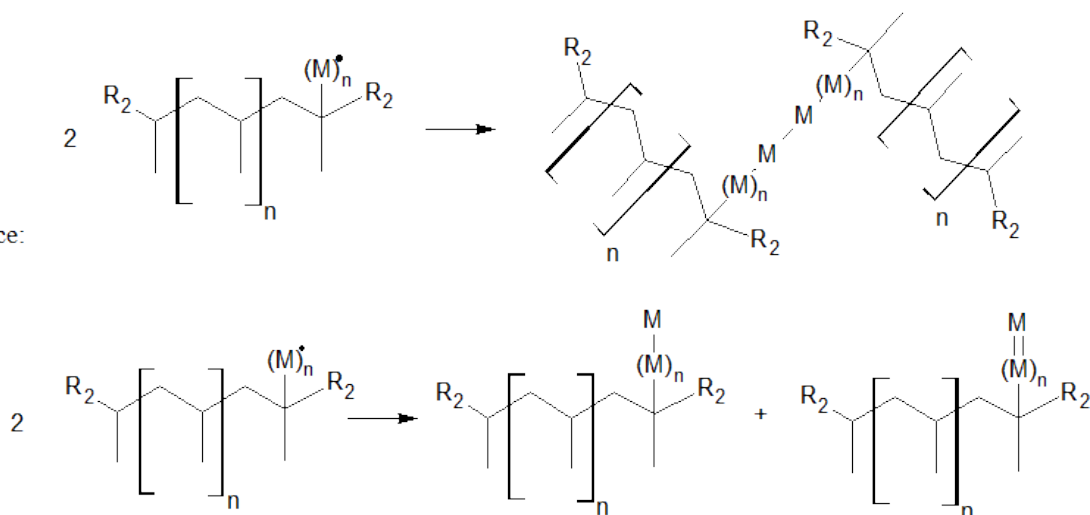
1. iniciace:



2. propagace:



3. terminace:



Obr. 3: Obecné reakční schéma radikálového roubování [7]

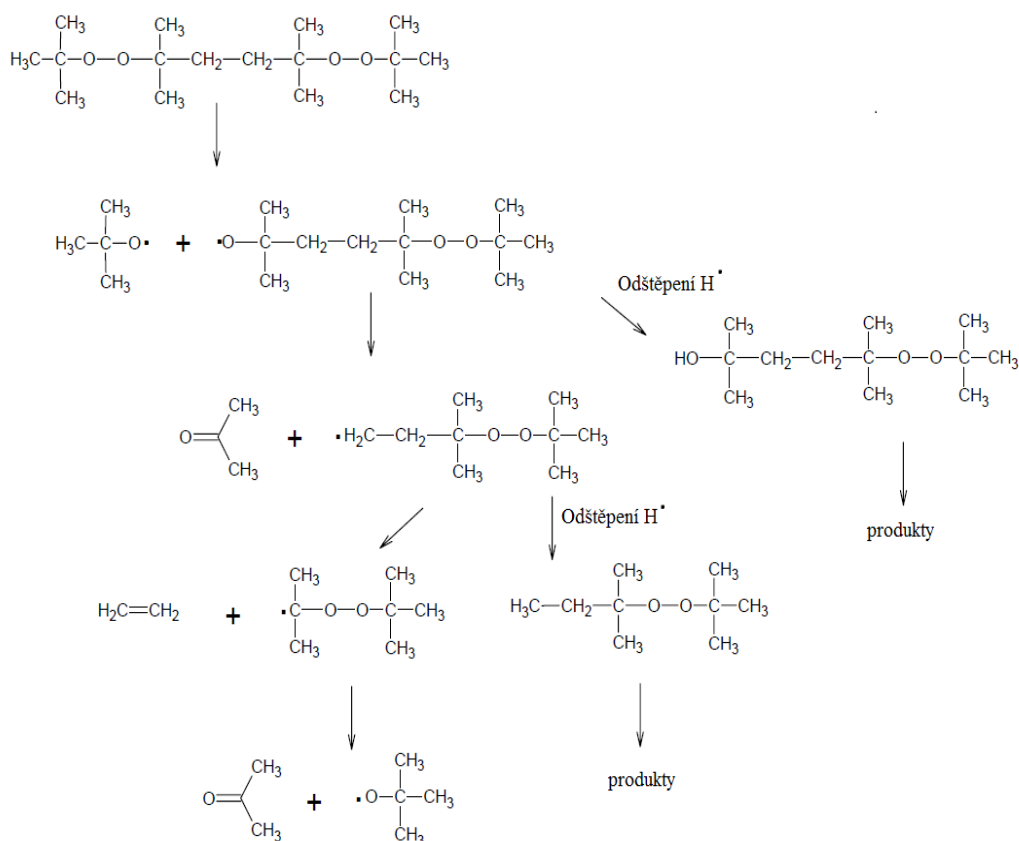
Polyolefiny bývají nejčastěji funkcionalizovány vinyl-silany, styrenem, maleinanhydridem a jeho estery, deriváty maleinimidu, itakonahydridem a jeho deriváty a methakrylátovými estery. Makromonomery a oligomery projevují díky sterickému bránění menší tendence se v tavenině roubovat [8].

U monomeru se sklony k homopolymeraci dochází k vytváření roubovaných řetězců dostatečně dlouhých natolik, že výsledný roubovaný kopolymer má značně odlišné vlastnosti než čistý polymer. Délku těchto roubovaných řetězců pak ovlivňuje několik faktorů jako reaktivita a molární zlomky polymeru a monomeru, množství iniciátoru, reakční teplota a mechanické namáhání. Může také nastat situace, kdy roubované řetězce jsou velmi krátké, ba dokonce, že se skládají pouze z jedné jednotky monomeru. V takovýchto případech má výsledný produkt roubování přibližně stejné mechanické vlastnosti, avšak dochází k výrazné

změně vlastností chemických. Příkladem takovéto funkcionalizace polyolefinů je roubování maleinanhydridem. Takto připravený PP-g-MAH má poté adhezivní vlastnosti, takže může vytvářet kopolymery reakcí s polymery obsahující nukleofilní skupiny [7].

### 2.2.2 Používané iniciátory

K roubování se v menším množství se mohou využívat fotoiniciátory, u nichž spočívá tvorba radikálu v homolytickém štěpení vazeb nestálých na UV záření. Nejčastěji se jedná o karbonylové sloučeniny, a to jak aldehydy, tak zejména ketony. Mezi hlavní výhody fotoiniciátorů patří vysoká selektivita iniciátorů a rychlost procesu. V některých případech je využito také iniciace studenou plasmou [18],[19]. Pro radikálové roubování se však nejčastěji používají iniciátory termolabilní, zejména organické peroxidy. Vazba O-O je termicky labilní a při určité teplotě se homolyticky štěpí, čímž vznikají primární alkoxy radikály RO· [11]. Primární radikály jsou poté schopny odtrhnout atom vodíku nejsnáze z terciárního uhlíku polymerního řetězce PP a vytvořit makroradikál, jenž pak může dál v přítomnosti monomeru podstupovat roubování. V případě, že primární alkoxy radikál nezreaguje s polymerním řetězcem, dochází k jeho rozkladu na sekundární radikály, což mohou být alkyl radikály, alkoxy radikály a nereaktivní těkavé složky. Při roubování se velmi často používají bis-peroxoiniciátory. Jejich rozpadání je složitější, protože dvě přítomné peroxoskupiny se rozkládají nezávisle [12]. Termický rozklad Luperoxu 101 zachycuje Obr. 4.



Obr. 4: Reakční schéma termického rozkladu Luperoxu 101 [12]

Mezi důležité parametry, které ovlivňují výběr iniciátoru, jsou tendence primárního radikálu odtrhnout vodíkový atom z řetězce polymeru a upřednostnění této reakce před reakcí

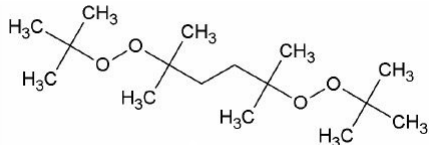
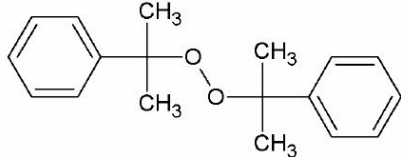
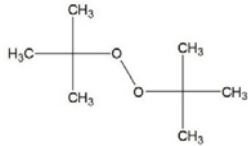
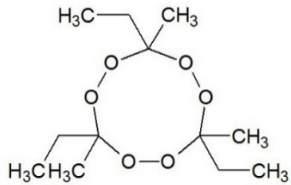
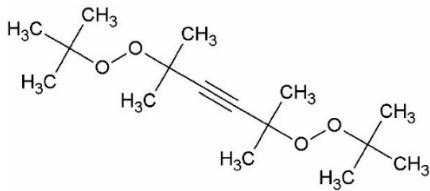
iniciátoru s monomerem, dále pak poločas rozpadu iniciátoru  $\tau_{1/2}$  (čas, za který se rozloží polovina látkového množství iniciátoru přítomného v reakci na radikály), jeho skupenství, těkavost a rozpustnost v tavenině. Rovněž se bere ohled na toxicitu iniciátoru a na stabilitu a reaktivitu sekundárních radikálů [12], [13].

Hodnota poločasu rozpadu každého iniciátoru musí být vždy uvedena společně s teplotou a reakčním prostředím, ve kterém dochází k rozkladu. Pro většinu iniciátorů pak platí pro výpočet kinetika reakcí prvního řádu. Vztah mezi  $\tau_{1/2}$  a rychlostní konstantou je uveden v Rov. (1) [17].

$$\tau_{1/2} = (\ln 2) / k_d \quad (s) \quad \text{Rovnice (1)}$$

Přehled běžně používaných peroxidů uvádí Tab. 1. Nejčastěji využívanými iniciátory pro roubování PP jsou: bis(1-methyl-1-fenylethyl)peroxid (dikumyl peroxid), 2,5-dimethyl-2,5-bis(tercbutylperoxy)hexan (Luperox 101) a 3,6,9-triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonan (Trigonox 301).

Tab. 1: Přehled používaných peroxidů pro iniciaci radikálového roubování [10]

	Název: 2,5-dimethyl-2,5-bis(tercbutylperoxy)hexan Zkratka: L-101 Parametr rozpustnosti ((J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>0,5</sup> ): 15,5 Obsah aktivního kyslíku (%): 11,03
	Název: dikumyl peroxid Zkratka: DCP Parametr rozpustnosti ((J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>0,5</sup> ): 17,4 Obsah aktivního kyslíku (%): 5,92
	Název: di(terc-butyl)peroxid Zkratka: DTBP Parametr rozpustnosti ((J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>0,5</sup> ): 15,3 Obsah aktivního kyslíku (%): 10,95
	Název: 3,6,9-triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonan Zkratka: T-301 Parametr rozpustnosti ((J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>0,5</sup> ): Obsah aktivního kyslíku (%): 7,5
	Název: 2,5-dimethyl-2,5-di(terc-butylperoxy)-3-hexyn Zkratka: L-130 Parametr rozpustnosti ((J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>0,5</sup> ): 15,0 Obsah aktivního kyslíku (%): 10,2

Rozpustnost iniciátoru v tavenině v polymeru i monomeru je velmi důležitým faktorem, neboť bylo dokázáno, že tato vlastnost iniciátoru má zásadní vliv jak na množství monomeru naroubovaného na polymer, tak na rozsah vedlejších reakcí probíhajících v tavenině. Práce S. S. Pesetského a B. Jurkowského [15] pojednává o závěru, že radikály vzniklé rozkladem

iniciátoru nejdříve reagují s polymerním řetězcem a že k zajištění co největšího podílu monomeru naroubovaného na polymer je vhodné používat právě takové iniciátory, které se dobře rozpouští v tavenině polymeru. Oproti tomu zvýšená termodynamická afinita iniciátoru k monomeru má za následek snížení konverze monomeru a zvýšenou šanci vedlejších reakcí, především pak homopolymeraci monomeru.

### 2.2.3 Vliv teploty na roubovací reakci

Jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňujících roubování je teplota, při které je reakce prováděna. Grafting je samozřejmě nutné provádět při teplotě vyšší, než jaká je teplota tání polymeru, aby mohla vzniknout tavenina. Vyšší teplota má však za následek vyšší podíl reakcí majících vyšší aktivační energii. V případě PP se jedná o  $\beta$ -štěpení [13].

Zásadní vliv má teplota také na poločas rozkladu použitého iniciátoru. Tato doba se podstatně snižuje s rostoucí teplotou. Pokud je poločas rozpadu příliš krátký, může dojít k prudké reakci a vysokému nárůstu koncentrace makroradikálů, čímž dochází k degradaci PP. Naopak při dlouhém  $\tau_{1/2}$  může v tavenině zůstat nerozložený peroxid, což má za následek negativní ovlivnění stability konečného produktu, který se stává náchylným k degradaci [8], [13].

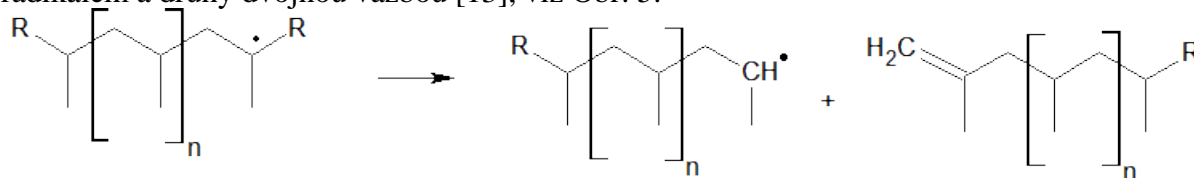
Také je nutno brát ohled na termickou stabilitu roubované látky a polymeru. Teplota reakce nesmí přesáhnout teplotu, při které začíná polymer i roubovaný monomer či oligomer degradovat.

### 2.2.4 Vedlejší reakce při roubování

Kromě samotné roubovací reakce může v tavenině docházet také k vedlejšími reakcím. Tyto reakce neprobíhají tak často jako grafting, přesto však značně ovlivňují výsledné vlastnosti taveniny. Těmito reakcemi je  $\beta$ -štěpení a síťování polymeru, rekombinace radikálů s ostatními složkami reakční násoady a homopolymerace roubovaného monomeru či síťování roubovaného oligomeru.

#### 2.2.4.1 $\beta$ -štěpení

$\beta$ -štěpení (angl.  $\beta$ -scission) je konkurenční reakce na makroradikálu k roubování. Při  $\beta$ -štěpení je polymerní řetězec PP degradován a vznikají dva řetězce, jeden zakončený radikálem a druhý dvojnou vazbou [13], viz Obr. 5.



Obr. 5:  $\beta$ -štěpení polypropylenu při radikálovém roubování [7, 13]

Při této degradaci dochází ke snížení molekulové hmotnosti a navýšení polydisperzity PP. Následkem je snížení viskozity taveniny (analogicky dojde ke zvýšení hodnoty indexu toku taveniny) a polymer se stává zpracovatelnějším pro vstřikování [11].

$\beta$ -scission ovlivňuje koncentrace a struktura iniciátoru, roubovaný monomer a stabilizátor. Ke kontrolované degradaci bývají nejčastěji používány dialkyl-peroxydy s teplotami pro poločas rozpadu 60 min v rozmezí 135–155 °C, např. diterc-butyl peroxid, dikumyl peroxid

a Luperox 101 [7]. Teploty pro  $\tau_{1/2} = 60$  min. pro nejčastěji používané peroxidy jsou zaznamenány v Tab. 2.

*Tab. 2: Teploty pro poločas rozpadu 60 min. pro vybrané peroxidy [7]*

systematický název	komerční název	$T(\tau_{1/2} = 60 \text{ min}) (^{\circ}\text{C})$
bis(terc-butylperoxy)diisopropylhexan	Luperox F	137,0
dikumyl peroxid	Luperox DCP	137,0
2,5-bis(terc-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan	Luperox 101	140,3
diterc-butyl peroxid	Luperox DI	149,1
2,5-bis(terc-butylperoxy)-2,5-dimethyl-3-hexyn	Luperox 130	151,8

V Tab. 3 jsou uvedena data poločasu rozpadu peroxidů pro různé reakční teploty. Z tabulky je zřejmé, že pro 98–99% dekompozici peroxidu, což odpovídá 6-7 poločasům rozpadu, stačí nechat reakci proběhnout při teplotě 200 °C po dobu jedné minuty [7].

*Tab. 3: Poločas rozpadu peroxidů L-DCP, L-101 a L-130 pro různé reakční teploty [7]*

komerční název	poločas rozpadu $\tau_{1/2}$ (s)			
	180 °C	200 °C	220 °C	240 °C
Luperox DCP	50	9	1,8	0,4
Luperox 101	68	12	2,4	0,6
Luperox 130	216	36	6,8	1,4

Obecně platí, že s rostoucím množstvím použitého iniciátoru roste počet vznikajících makroradikálů a roste pravděpodobnost podstoupení štěpení. Dalším faktorem je molekulová hmotnost (délka řetězce) polymeru. Tohoto se využívá u komerční výroby polypropylenů s kontrolovanou reologií [13].

V práci M. Yazdani-Pedrama a kolektivu [13] se dále předpokládá, že makroradikály PP podstupují přednostně právě  $\beta$ -štěpení díky charakteru reakce (rychlá, intramolekulární reakce) oproti samotné roubovací reakci. K roubování monomeru pak dochází nejčastěji právě na radikály na koncích řetězce než podél celé jeho délky. K potlačení tohoto jevu může být použito stabilizátorů, tedy primárních a sekundárních antioxidantů. Nejčastěji se jedná o kombinaci tris(aryl)fosfitu a stericky bráněného fenolu. Vhodnými stabilizátory pro roubování PP se zabývala práce F. Kučery [14].

#### **2.2.4.2 Sít'ování polymeru a roubovaného oligomeru**

Jednotlivé makroradikály polymeru mají určitou šanci podstoupit svou rekombinaci a zapříčinit tak sít'ování. U i-PP však k tomuto jevu takřka nedochází a mnohem více je uplatňováno  $\beta$ -štěpení. Analogicky u PE dochází primárně k sít'ování řetězců, zatímco k  $\beta$ -štěpení nedochází téměř vůbec. Obdobně se může sít'ovat také roubovaný oligomer, kdy

v případě PLA může dojít ke snadnému vzniku radikálu na terciárním uhlíku a tyto radikály poté mohou rekombinovat za vzniku síťované struktury.

#### **2.2.4.3 Rekombinace s ostatními složkami reakční násky**

Obecně jsou částice obsahující radikály velmi reaktivní. Reakce nejsou téměř vůbec selektivní a k rekombinaci nemusí docházet pouze mezi radikály roubovaného monomeru, ale také mezi radikálem monomeru roubovaného na polymer a alkoxyradikálem vzniklým rozkladem peroxidu či radikálem stabilizátoru. Toto má za následek znečištění konečného produktu.

Také může docházet k reakci mezi radikálem iniciátoru a radikálem stabilizátoru. K této rekombinaci dochází v mnohem větší míře než u výše zmíněných rekombinací.

#### **2.2.4.4 Homopolymerace monomeru**

Během roubování může podstupovat reakci také více molekul monomeru a nastává jeho homopolymerace. Příkladem tohoto procesu je roubování maleinanhydridu. O tomto jevu pojednává ve své práci Shi a kolektiv [21].

#### **2.2.4.5 Degradace způsobená tepelným a mechanickým namáháním**

V práci M. Xanthose [7] je popsána degradace polymeru způsobená kvůli tepelnému a mechanickému namáhání. Obecně k vyššímu stupni degradace dochází při vyšším mechanickém namáhání a vyšší smykové rychlosti (počet otáček v extrudéru). Nicméně degradace mechanickým namáháním se dá využít i k funkcionalizaci PP bez použití iniciátoru. Stupně konverze jsou v tomto případě poměrně nízké (2–5 %) [7].

### **2.2.5 Roubovaný oligomer – kyselina polymléčná**

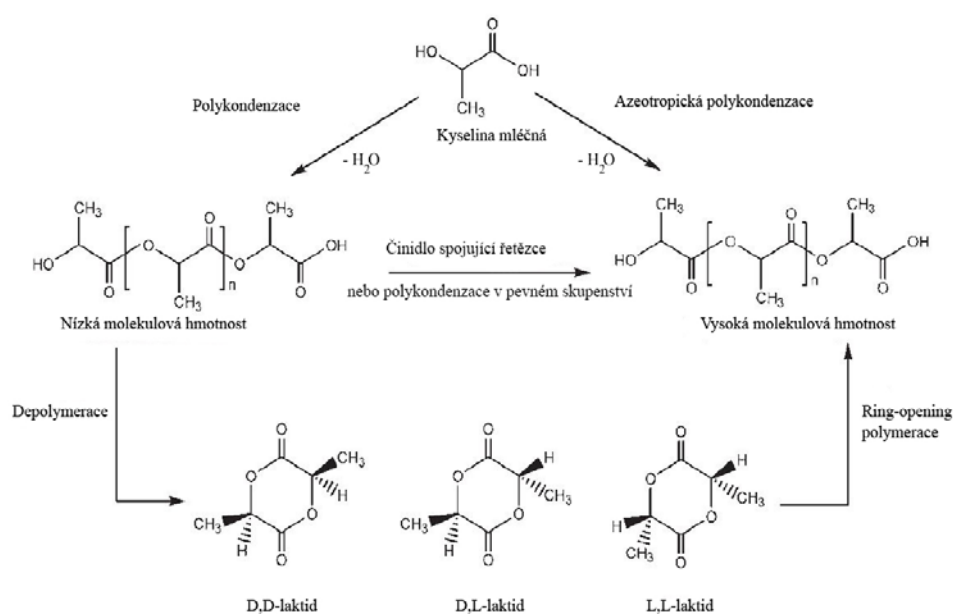
Kyselina polymléčná je polyester kyseliny mléčné (systematický název kyselina 2-hydroxypropanová) vyrobený ze 100% obnovitelných zdrojů a lze ji bezpečně kompostovat s jinými kompostovatelnými odpady. Byla objevena v roce 1780 švédským chemikem Carlem Wilhemem Scheelem, který ji izoloval jako hnědý sirup ze zkyslého mléka.

Monomer může být získán dvěma cestami, petrochemickou a biotechnologickou. U petrochemické cesty je adicí kyanovodíku na acetaldehyd syntetizován laktonitril, ten poté hydrolyzuje na kyselinu mléčnou. Ta je v dalším kroku esterifikována methanolem za vzniku methyl laktátu a vody. Methyl laktát je následně oddestilován a hydrolyzován vodou. Vzniká tak racemická směs. Častěji je však využíváno biotechnologické výroby, kdy je monomer získán fermentací sacharidového zdroje uhlíku z mléčných bakterií. Takto syntetizovaná kyselina může být získána v obou svých stereoizomerech a ve vysoké čistotě. Zdrojem tohoto monomeru je levná a obnovitelná biomasa, a to pšenice, rýžové otruby, brambory a kukuřičný škrob [9].

Kyselina polymléčná může být získána dvěma způsoby. Přímou polykondenzací a polymerací za otevření kruhu (ring-opening polymeration) cyklického dimeru kyseliny mléčné (laktidu). Výhodou chirální struktury kyseliny mléčné je možnost úpravy konečných vlastností PLA změnou poměru D- a L-enantiomeru v řetězci. Polymerací čistého enantiomeru vznikají semikrystalické produkty, polymerací racemátu vzniká amorfní PLA o značně odlišných vlastnostech, než jaké má PLA semikrystalická. Oligomery získané přímou polykondenzací mají molekulovou hmotnost v řádu desítek tisíců. Ty mají velmi omezené praktické využití a je třeba podstoupit další kroky k získání polymeru o vysokém



polymeračním stupni s užitečnými vlastnostmi. Jednou z možností je použít činidla spojující řetězce. Jedná se o malé sloučeniny obsahující hydroxyskupiny reagující pouze s jedním typem funkční skupiny, například 1,4-butanediol, glycerol, 2-buten-1,4-diol. Proto se musí syntetizovaný oligomer nejdříve funkcionalizovat, aby k navyšování molekulové hmotnosti docházelo pouze na jedné straně řetězce. Druhou možností navýšení  $M_w$  je polykondenzace v pevném stavu. Ta spočívá v zahřání granulátu nebo prášku nad teplotu skelného přechodu za přidání katalyzátoru k posílení polykondenzace. Výsledkem je produkt s větší molekulovou hmotností, než jsou produkty ring-opening polymerace. Tato metoda však trvá delší dobu a výsledný produkt je nutno zbavit katalyzátoru [9].



Obr. 6: Reakční schéma syntézy kyseliny polymléčné z monomeru [9]

Rozdílné chemické a fyzikální vlastnosti PLLA (PLA skládající se pouze z enantiomeru L) a PDLA (amorfní PLA) jsou shrnuty v Tab. 4. Vzhledem ke svým dobrým mechanickým vlastnostem je PLA vhodný kandidát pro náhradu nedegradovatelných spotřebních plastů, například jako obalový materiál či přístroje. Aby však mohl být vytvořen tenký film, je nutné přidat plastifikátory ke snížení teploty tání [9].

Tab. 4: Srovnání vlastností dvou různých typů PLA [5, 9]

PLA:	PLLA	PDLLA
teplota tání $T_m$ (°C):	170–180	120–130
rozpuštěné v:	chlorované a fluorované rozpouštědla, dioxan, furan, dioxolan	chlorované a fluorované rozpouštědla, dioxan, furan, dioxolan, aceton, pyridin, THF, DMF, DMSO, 2-butanon, xylén
nerozpuštěné v:	voda, alkoholy, hexan, heptan	voda, alkoholy, hexan, heptan
molekulová hmotnost $M_w$ (g/mol):	23 000–67 000	47 500–114 000
pevnost v tahu $\sigma$ (MPa):	55–59	43–53
rel. prodloužení při přetržení $\varepsilon$ (%)	5–10	3–10
krystalinita (%)	20–47	25–70

PLA je velmi náchylná k hydrolyze. Tento způsob degradace je zásadní pro tento polymer. Degradace začíná v amorfních částech polymeru, do kterých snáze difunduje voda. Poté dochází k navýšení krystalinity, která souvisí s krystalizací ještě nerozložených krystalických částí řetězce. U PLA tak může být rychlost rozkladu určena optickou čistotou polymeru, která je přímo úměrná podílu amorfní části. Dalšími činiteli ovlivňující rozklad jsou chemická struktura, molekulová hmotnost, morfologie, tvar produktu a čistota vzorku, stejně tak dále jako externí faktory teplota, pH okolního prostředí a jeho vlhkost [9, [24].

### 2.3 Modifikace PP/PLA směsi pomocí kompatibilizátoru

Kromě funkcionalizace roubováním existuje další způsob, jak vytvořit směs polypropylenu s kyselinou polymléčnou o dobrých vlastnostech. Tím je smíchání PP a PLA přímo v mixéru. PP a PLA spolu však vytváří nemísitelnou směs, proto je třeba použít kompatibilizátoru ke zvýšení mísitelnosti těchto dvou blendů. Ve své práci Pivsa-Art s kolektivem [22] použili PP-g-MAH k výrobě směsi PP/PLA injekčním vstřikováním. Došli však k závěru, že PP-g-MAH nijak výrazně nedokázal zlepšit mechanické vlastnosti blendu v porovnání se směsí bez kompatibilizátoru.

Ploypetchara a kolektiv se ve své práci [23] rovněž zabývali PP/PLA směsí kompatibilizovanou maleovaným polypropylenem, avšak pro výrobu filmu pro medicínské aplikace vytlačováním. Jejich závěrem byl růst modulu pružnosti a pevnosti tahu se zvyšujícím se hmotnostním podílem PLA, ale zároveň docházelo k velmi výraznému zkracování prodloužení při přetržení. Smícháním však bylo dosaženo zvýšené

biodegradability PP. Kromě PP-g-MAH lze využít také jiných kompatibilizátorů. V práci [24] se H. S. Lee a J. D. Kim zabývali modifikací blendu pomocí PE-g-GMA (polyethylen roubovaný glycidylmethakrylátem).

## **2.4 Možné využití PP-g-PLA a PP/PLA kompatibilizované směsi**

Díky malému prodloužení při přetržení a vysokému modulu pružnosti je PLA značně křehký polymer. Jeho využití v průmyslu je tedy omezené. Kombinace s vysokoobjemovým polymerem, jako je PP, by mohlo výrazně zlepšit mechanické vlastnosti směsi. Naopak PP se vyznačuje např. nízkou hustotou, dobrou chemickou netečností, nízkou cenou, recyklovatelností a dobrými mechanickými vlastnostmi. Jeho nevýhodou je však dlouhodobá degradace v přírodním prostředí [22].

Smícháním či naroubováním tohoto polymeru a oligomeru by tak mohla vzniknout směs s vlastnostmi podobnými nemodifikovanému PP, avšak s vysoce zvýšenou rychlostí biodegradability.

## **2.5 Cíle práce**

Hlavním cílem práce je vypracovat literární rešerši zabývající se tématem funkcionalizace polypropylenu roubováním kyselinou polymléčnou. Cílem experimentální části bude připravit PP funkcionalizovaný roubováním PLA a kompatibilizovanou směs PP/PLA, stanovení vhodných podmínek pro roubování i modifikaci (teplota, při které proces probíhá, počet otáček hřídele hnětiče za minutu a čas procesu) a stanovení vhodného iniciátoru a kompatibilizéru včetně vhodných množství těchto látek. Dalším cílem bude porovnat takto připravené vzorky se vzorky obsahující primární i sekundární stabilizátory. Všechny vzorky budou poté podrobeny vybraným mechanickým zkouškám v tahu a bude změřen jejich index toku taveniny. Na základě zjištěných vlastností vzorků bude poté doporučena cesta, kterou by se měl ubírat další výzkum.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

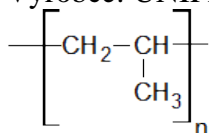
#### 3.1 Materiály

Polymer:

##### **Polypropylen**

Mosten GB 504, isotaktický, standardně aditivovaný, MFI (230 °C, 2,16 kg): 4 g/10 min, prodloužení při přetrhnutí: >200 %

Výrobce: UNIPETROL RPA, s.r.o.

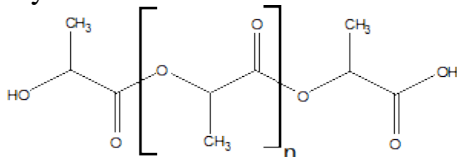


Monomer:

##### **Kyselina polymléčná**

Ingeo™ 3052D, isotaktická, MFI (210°C, 2,16 kg): 14 g/10 min, prodloužení při přetrhnutí: 3,5 %

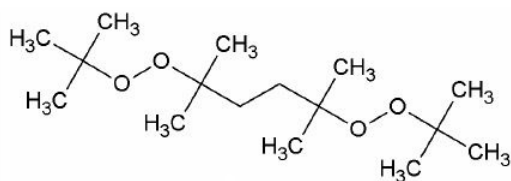
Výrobce: NatureWorks LLC



Iniciátor:

##### **2,5-dimethyl-2,5-bis(tercbutylperoxy)hexan (Luperox 101)**

Výrobce: Sigma-Aldrich, Číslo šarže: 388092,  $M_w = 290,44$  g/mol, čistota: 90 %,  $\tau_{1/2} = 10$  hodin při 108 °C,  $\rho = 0,877$  g/cm<sup>3</sup> při 25 °C

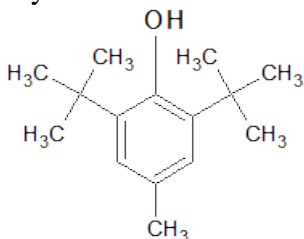


Stabilizátory:

Primární:

##### **2,6-di-terc-butyl-4-methylfenol (BHT, Ionol®)**

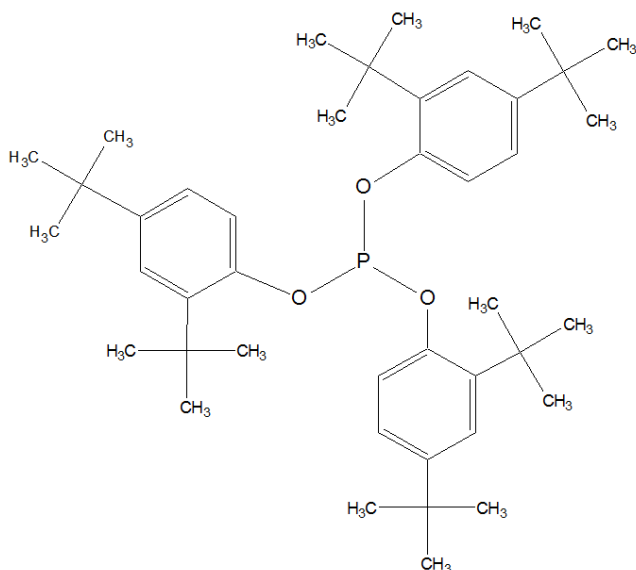
Výrobce: Oxiris Chemicals,  $M_w = 220,4$  g/mol, čistota: 99,8 %



Sekundární:

**Tris(2,4-di-terc-butylfenyl)fosfit (KingFos 168)**

Výrobce: Sigma-Aldrich, Číslo šarže: 441791,  $M_w = 646,92$  g/mol, čistota: 98 %



Kompatibilizátor:

**Tabond 5007 (PP-g-MAH)**

Výrobce: SILON s.r.o., MFI (190 °C, 5,2 kg): 36 g/10 min,  $\rho = 0,877$  g/cm<sup>3</sup>

### 3.2 Použité přístroje

Hnětič Brabender Plasti-Corder PLE 651 (komora 50 ml)

Mechanický lis na přípravu desek o tloušťce 1 mm

Univerzální měřicí zařízení ZWICK Z010

Výtlačný plastometr M201

### 3.3 Metody

#### 3.3.1 Příprava PP-g-PLA a PLA/PP směsi v hnětiči

Vzorky o navážkách uvedených v Tab. 5 byly (bez iniciátoru) připraveny tak, aby výsledná hmotnost odpovídala přibližně 50 g a obsahovala poměr látek PP:PLA = 4:1 hm. % s výjimkou slepého vzorku PP (vzorek 4). Vzorky poté byly promíchány protřepáním v LDPE sáčku. Hnětič byl vyhřát na teplotu 200 °C, tato teplota byla snímána pomocí teplotního čidla uvnitř hnětací komory. Rychlost otáček hnětení v komoře byla nastavena na 45 ot./min. Do této komory byly poté nasypány jednotlivé vzorky a míchány do vytvoření taveniny. Iniciátor byl poté pomocí injekční stříkačky navážen na analytických vahách a poté ve stříkačce dávkován do vytvořené taveniny. Pouze u vzorku č. 7 byla nejdříve dávkována PLA, poté iniciátor a až nakonec přidán PP. Tavenina byla hnětena po dobu přibližně 10 minut, během této doby byl zaznamenáván točivý moment a teplota taveniny. Po skončení hnětení byla tavenina odebrána z hnětiče a přemístěna do ručního lisu, kde byla během chladnutí stlačena do tvaru placky. Z těchto placek byly poté vylišovány desky o tloušťce 1 mm a zbylý nevylišovaný materiál byl použit pro stanovení indexu toku taveniny.

Tab. 5: Složení vzorků směsí: *m* – navážka (g) pro: *PP* – polypropylen, *PLA* – kyselina polymléčná, *I* – iniciátor, *K* – kompatibilizátor, *AO* – celková navážka stabilizátoru (*AO1* + *AO2*), *AO1* – primární stabilizátor, *AO2* – sekundární stabilizátor

vzorek č.	<i>m</i> <sub>PP</sub> (g)	<i>m</i> <sub>PLA</sub> (g)	<i>m</i> <sub>I</sub> (g)	<i>m</i> <sub>K</sub> (g)	<i>m</i> <sub>AO</sub> (g)	<i>m</i> <sub>AO1</sub> (g)	<i>m</i> <sub>AO2</sub> (g)
1	40,0	10,0	-	-	-	-	-
2	39,8	9,9	0,050	-	0,2489	0,0621	0,1868
3	40,0	10,0	0,050	-	-	-	-
4	50,0	-	0,050	-	-	-	-
5	38,4	9,6	-	2,0	-	-	-
6	36,8	9,2	-	4,0	-	-	-
7	40,0	10,0	0,050	-	-	-	-
8	39,8	10,0	0,025	-	-	-	-

### 3.3.2 Příprava desek pro tahové zkoušky

Placky byly lisovány při teplotě 210 °C tak, že byly 5 minut předehtřívány, samotné lisování bylo prováděno po dobu 2 minut a další 2 minuty poté desky chladly. Přítlačná síla v lisu byla 100 kN. Z takto připravených desek byly poté vysekána tělíska pro tahové zkoušky.

### 3.3.3 Příprava tělísek pro tahové zkoušky

Dle norem ISO 527-1 a ISO 527-2 [25], [26] byla z desek vyseknuta tělíska pomocí formy s označením 5A. Před stanovováním mechanických vlastností byla změřena tloušťka a délka pracovní části každého tělíska ve třech místech, tyto hodnoty poté byly zprůměrovány a použity pro výpočet napětí působícího na tělísko při tahových zkouškách.

### 3.3.4 Zkoušky v tahu

Mechanické vlastnosti vyrobených vzorků byly měřeny na přístroji ZWICK Z010, byla sledována závislost napětí působícího na tělísko na relativním prodloužení. Podmínky při měření byly následující: najížděcí délka 50 mm, upínací hlava 2,5 kN, vyrovňování vzorku vložení předzatížení pro vzorky 1–4 o velikosti 1 N rychlostí 5 mm/min, pro vzorky 5–8 o velikosti 5 N rychlostí 5 mm/min, rychlost prodloužení 10 mm/min. Prodloužení vzorků bylo měřeno do jejich přetrhnutí. U každého vzorku bylo měřeno maximální ukládané napětí, napětí při přetrhnutí, dále pak hodnoty relativního prodloužení pro tato napětí a Youngův modul pružnosti.

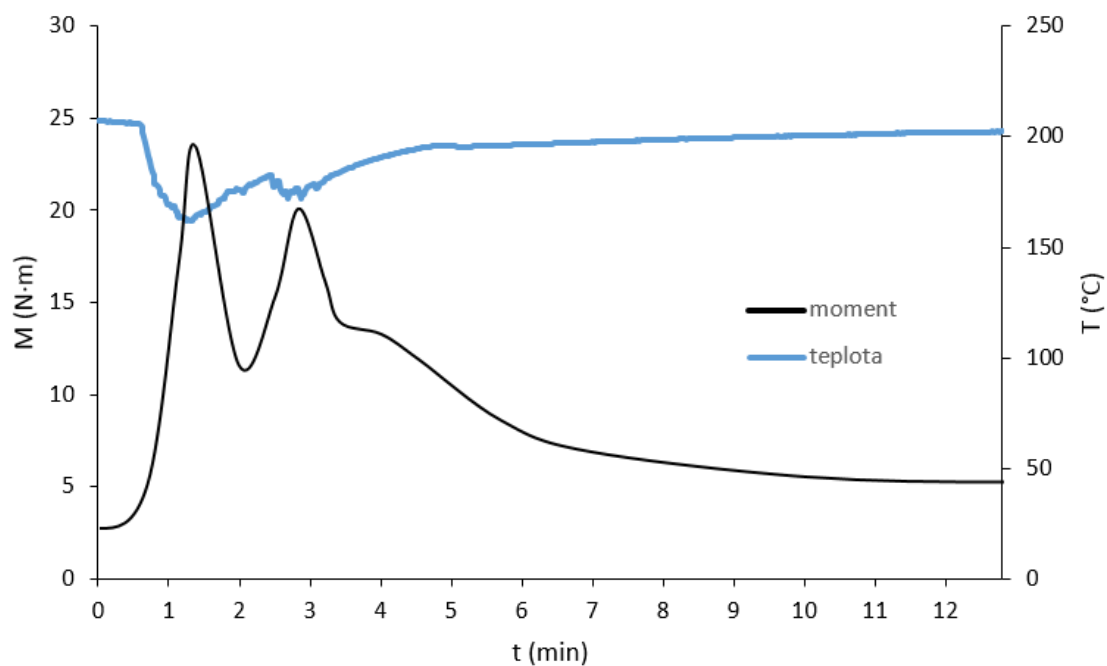
### 3.3.5 Stanovení indexu toku taveniny

Zbytky placek ze vzorků, které nebyly použity k tvorbě 1 mm desek, byly nastříhány na malé kousky v množství přibližně 5 g. Pro každý vzorek byl poté změřen index toku taveniny, hodnoty zprůměrovány. MFI bylo měřeno na výtlačném plastometru M201 při teplotě 210 °C za použití závaží o hmotnosti 2 kg.

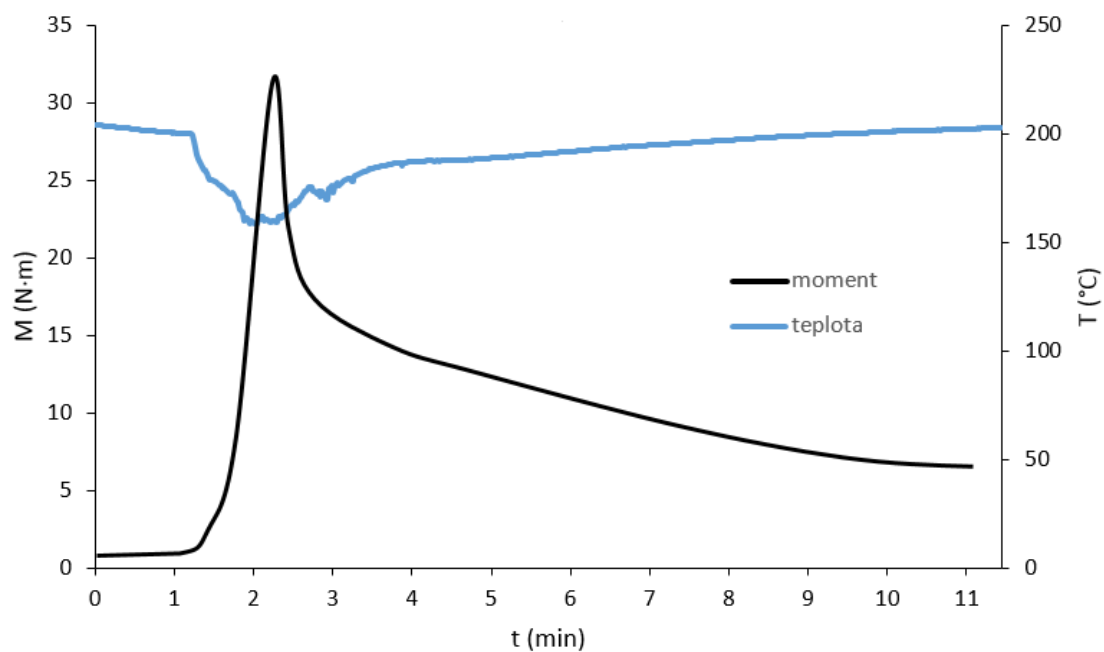
## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Točivý moment

Během hnětení byl sledován točivý moment taveniny včetně teploty v závislosti na čase. Průběhy točivého momentu a reakční teploty během hnětení vzorků 4 a 8 byly zobrazeny na Obr. 7 a 8.



Obr. 7: Graf závislosti teploty uvnitř hnětací komory a točivého momentu taveniny na čase pro vzorek č. 4



Obr. 8: Graf závislosti teploty uvnitř hnětací komory a točivého momentu taveniny na čase pro vzorek č. 8

U všech vzorků byl při vsypání směsi do taveniny sledován vysoký nárůst momentu. Tento vzrůst však po vytvoření taveniny rapidně klesal a u všech vzorků během hnětení docházelo k dalšímu klesání točivého momentu s postupem času. Toto bylo způsobeno degradací PP  $\beta$ -štěpením. Předpokladem bylo, že naroubováním PLA na PP bude sice docházet k snižování točivého momentu taveniny kvůli degradaci PP, avšak zároveň by měl točivý moment být ovlivněn roubováním PLA, a to jeho mírným navýšením. K poklesu docházelo také v druhé polovině hnětení kvůli mechanické a termické degradaci taveniny. Tuto skutečnost se podařilo potvrdit, avšak z těchto grafů nelze vyvodit konkrétní závěry o množství PLA naroubované na PP. Samotné snímání točivého momentu bylo velmi nepřesné, prvotní vynesená křivka závislosti KM na čase byla velmi kostrbatá a musela být vyhlazena. Toto vyhlazení tak mohlo mírně zkreslit výsledky.

V průběhu hnětení nebyla teplota konstantní, po vsypání směsi do hnětací komory došlo k jejímu snížení o 40–50 °C, poněvadž směs měla při vsypání laboratorní teplotu. Časově tento pokles teploty odpovídá době, kdy nastal největší TM taveniny.

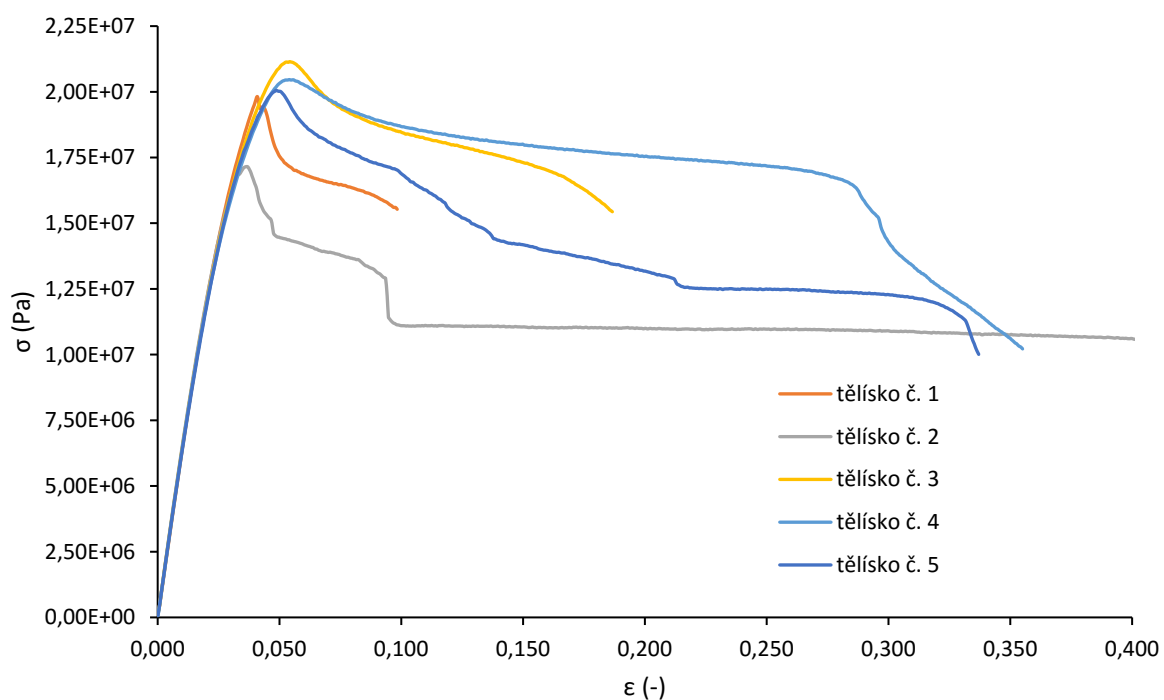
## 4.2 Tahové zkoušky

Naměřené mechanické vlastnosti vzorků byly vyneseny do Tab. 6 a 7. V porovnání s prodloužením při přetržení u čistého PP >200 % došlo u všech vzorků k razantnímu poklesu tažnosti. Tento pokles je zapříčiněn degradací PP jak použitím iniciátoru, tak samotnou PLA, která má  $\epsilon_{\text{break}}$  pouhých 3,5 %. Ke snížení mohla přispět také termická a mechanická degradace při hnětení taveniny.

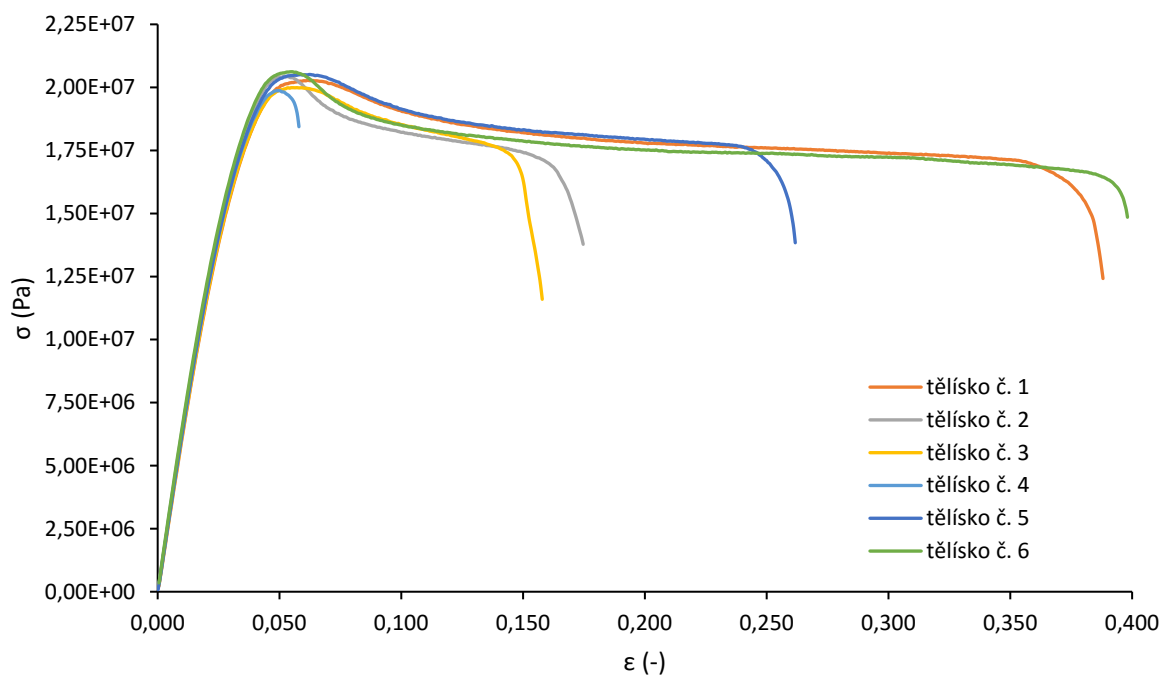
K největšímu poklesu tažnosti došlo u vzorku č. 3 (0,1 hm. % iniciátoru, bez stabilizátoru), jeho tažnost činí pouhých 8,03 % v porovnání se vzorkem stabilizovaným (vzorek č. 2), který dosáhl prodloužení při přetržení 37,96 %, což je nejvyšší prodloužení ze všech zkoumaných vzorků. Použití stabilizátorů při radikálovém roubování se tedy ukazuje být jako lepší cesta k zachování dobrých vlastností polymeru oproti graftingu bez použití stabilizátorů, kdy dochází k příliš velké degradaci PP. Vzorky s kompatibilizérem měly také dobré prodloužení, a to kolem 30 %. Tyto vzorky měly zároveň nejvyšší modul pružnosti řádově o 200 MPa větší než vzorky roubované. Z měřených hodnot mělo největší spolehlivost měření Youngova modulu, mezi jednotlivými tělísky docházelo k velmi malým rozdílům v chování při elastické deformaci.

Směrodatná odchylka u měření tažnosti však byla značně větší, u několika vzorků činila odchylka až 60 % hodnoty průměru. Tento fakt byl nejspíše způsoben nehomogenitou vzniklé taveniny a mohl být zapříčiněn špatným mícháním taveniny v hnětači. Největších rozdílů mezi jednotlivými vzorky bylo dosaženo u vzorků s kompatibilizátorem, kde několik tělísek bylo přetrženo již krátce po přesáhnutí maximálního napětí. Pro porovnání mechanického chování směsí vzorků roubovaných a kompatibilizovaných slouží Obr. 9 a 10 (vzorky 5 a 8). U vzorku 8 došlo k nepravidelnosti pouze u prodloužení při přetržení, zatímco vzorek č. 5 vykazoval výrazné odlišnosti v maximálním napětí, prodloužení při maximálním napětí, prodloužení při přetržení a také při chování v plastické deformaci.





Obr. 9: Graf závislosti napětí působícího na tělisko při tahové zkoušce na relativním prodloužení pro vzorek č. 5



Obr. 10: Graf závislosti napětí působícího na tělisko při tahové zkoušce na relativním prodloužení pro vzorek č. 8

Tab. 6: Naměřené mechanické vlastnosti vzorků 1–4:  $\sigma_{\max}$  – maximální napětí,  $\varepsilon_{\max}$  – relativní prodloužení při maximálním napětí, E-Modul – Youngův modul pružnosti,  $\sigma_{\text{break}}$  – napětí při přetržení,  $\varepsilon_{\text{break}}$  – relativní prodloužení při přetržení

vzorek č.	tělísko č.	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\varepsilon_{\max}$ (-)	$\varepsilon_{\max}$ (%)	E-Modul (GPa)	$\sigma_{\text{break}}$ (MPa)	$\varepsilon_{\text{break}}$ (-)	$\varepsilon_{\text{break}}$ (%)
1	1	20,73	0,0566	5,66	-	14,24	0,1691	16,91
	2	20,65	0,0572	5,72	0,453	15,30	0,3927	39,27
	3	21,57	0,0546	5,46	0,474	10,77	0,1697	16,97
	4	20,55	0,0536	5,36	0,426	13,30	0,0966	9,66
	$\bar{x}$	<b>20,87</b>	<b>0,0555</b>	<b>5,55</b>	<b>0,451</b>	<b>13,40</b>	<b>0,2070</b>	<b>20,70</b>
	$\Delta\bar{x}$	0,47	0,0017	0,17	0,020	1,94	0,1285	12,85
2	1	20,49	0,0674	6,74	0,248	15,28	-	-
	2	20,69	0,0610	6,10	0,571	15,57	0,1434	14,34
	3	19,88	0,0696	6,96	0,509	15,82	0,1982	19,82
	4	19,97	0,0673	6,73	0,192	14,60	0,5364	53,64
	5	19,73	0,0749	7,49	0,296	15,95	0,6404	64,04
	$\bar{x}$	<b>20,15</b>	<b>0,0680</b>	<b>6,80</b>	<b>0,363</b>	<b>15,44</b>	<b>0,3796</b>	<b>37,96</b>
3	1	20,20	0,0509	5,09	0,378	17,57	0,0667	6,67
	2	20,97	0,0533	5,33	0,521	13,77	0,1281	12,81
	3	20,50	0,0526	5,26	0,289	18,42	0,0859	8,59
	4	19,69	0,0432	4,32	0,331	16,68	0,0557	5,57
	5	20,47	0,0505	5,05	0,570	17,57	0,0648	6,48
	$\bar{x}$	<b>20,37</b>	<b>0,0501</b>	<b>5,01</b>	<b>0,418</b>	<b>16,80</b>	<b>0,0803</b>	<b>8,03</b>
4	1	23,07	0,1061	10,61	0,469	20,22	0,2018	20,18
	2	23,45	0,1045	10,45	0,488	17,57	0,1925	19,25
	3	23,88	0,1173	11,73	0,457	19,80	0,1871	18,71
	4	23,15	0,1045	10,45	0,448	18,43	0,3120	31,20
	5	22,16	0,0914	9,14	0,441	19,53	0,2410	24,10
	$\bar{x}$	<b>23,14</b>	<b>0,1048</b>	<b>10,48</b>	<b>0,461</b>	<b>19,11</b>	<b>0,2269</b>	<b>22,69</b>
4	$\Delta\bar{x}$	0,63	0,0092	0,92	0,019	1,09	0,0521	5,21

Tab. 7: Naměřené mechanické vlastnosti vzorků 5–8:  $\sigma_{\max}$  – maximální napětí,  $\varepsilon_{\max}$  – relativní prodloužení při maximálním napětí, E-Modul – Youngův modul pružnosti,  $\sigma_{\text{break}}$  – napětí při přetržení,  $\varepsilon_{\text{break}}$  – relativní prodloužení při přetržení

vzorek č.	tělísko č.	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\varepsilon_{\max}$ (-)	$\varepsilon_{\max}$ (%)	E-Modul (GPa)	$\sigma_{\text{break}}$ (MPa)	$\varepsilon_{\text{break}}$ (-)	$\varepsilon_{\text{break}}$ (%)
5	1	19,85	0,0408	4,08	0,667	9,94	0,1560	15,60
	2	17,15	0,0365	3,65	0,688	10,34	0,4977	49,77
	3	21,15	0,0542	5,42	0,666	10,57	0,2025	20,25
	4	20,46	0,0540	5,40	0,640	10,22	0,3550	35,50
	5	20,05	0,0485	4,85	0,664	10,01	0,3370	33,70
	$\bar{x}$	<b>19,73</b>	<b>0,0468</b>	<b>4,68</b>	<b>0,665</b>	<b>10,22</b>	<b>0,3097</b>	<b>30,97</b>
	$\Delta\bar{x}$	1,53	0,0079	0,79	0,017	0,25	0,1353	13,53
6	1	21,27	0,0511	5,11	0,698	15,95	0,2521	25,21
	2	20,97	0,0499	4,99	0,692	15,17	0,3994	39,94
	3	20,21	0,0492	4,92	0,664	10,05	-	-
	4	20,48	0,0454	4,54	0,707	10,23	0,2291	22,91
	5	20,38	0,0466	4,66	0,695	16,32	-	-
	$\bar{x}$	<b>20,66</b>	<b>0,0484</b>	<b>4,84</b>	<b>0,691</b>	<b>13,54</b>	<b>0,2935</b>	<b>29,35</b>
	$\Delta\bar{x}$	0,44	0,0023	0,23	0,016	3,13	0,0924	9,24
7	1	20,05	0,0553	5,53	0,646	14,30	0,1086	10,86
	2	19,77	0,0584	5,84	0,612	14,20	0,1832	18,32
	3	20,41	0,0546	5,46	0,661	14,85	0,3132	31,32
	4	20,49	0,0574	5,74	0,648	14,78	0,3089	30,89
	5	19,47	0,0566	5,66	0,630	13,46	0,1343	13,43
	6	20,14	0,0529	5,29	0,654	16,01	0,7341	73,41
	$\bar{x}$	<b>20,05</b>	<b>0,0559</b>	<b>5,59</b>	<b>0,642</b>	<b>14,60</b>	<b>0,2971</b>	<b>29,71</b>
	$\Delta\bar{x}$	0,39	0,0020	0,20	0,018	0,85	0,2308	23,08
8	1	20,28	0,0614	6,14	0,616	12,42	0,3880	38,80
	2	20,44	0,0517	5,17	0,639	13,78	0,1747	17,47
	3	19,99	0,0547	5,47	0,635	11,60	0,1579	15,79
	4	19,87	0,0498	4,98	0,637	18,44	0,0580	5,80
	5	20,51	0,0621	6,21	0,647	13,84	0,2617	26,17
	6	20,62	0,0549	5,49	0,665	14,85	0,3981	39,81
	$\bar{x}$	<b>20,28</b>	<b>0,0558</b>	<b>5,58</b>	<b>0,640</b>	<b>14,15</b>	<b>0,2397</b>	<b>23,97</b>
	$\Delta\bar{x}$	0,30	0,0050	0,50	0,016	2,39	0,1353	13,53

### 4.3 Index toku taveniny

Tab. 8: Naměřené hodnoty MFI pro jednotlivé vzorky

	vzorek č.								měření č.
	1	2	3	4	5	6	7	8	
MFI (g/10 min)	38,3	45,4	79,2	93,3	16,5	19,15	61,8	52,5	1
	38,3	40,9	73,1	82,8	16,4	17,1	57,5	56,4	2
	38,1	45,1	76,9	-	17,1	15,5	65,3	58,7	3
	-	-	-	-	17,9	16,2	-	-	4
	<b>38,2</b>	<b>43,8</b>	<b>76,4</b>	<b>88,1</b>	<b>17,0</b>	<b>17,0</b>	<b>61,5</b>	<b>55,9</b>	$\bar{x}$
	0,1	2,1	2,5	5,3	0,6	1,4	3,2	2,6	$\Delta \bar{x}$

Z naměřených hodnot MFI (Tab. 8) jde vidět, že vzorek č. 4 (čistý PP degradovaný iniciátorem) má zdaleka nejvyšší hodnotu MFI, docházelo k největší degradaci materiálu. K nejmenší změně MFI oproti původním 4,0 g/10 min čistého PP došlo u vzorků 5 a 6, tedy u vzorků, kde nedocházelo k radikálovému roubování. Metoda modifikace PP/PLA směsi má tedy oproti roubování znatelně lepší výsledky chování taveniny. Je však nutné zohlednit možnou nehomogenitu obou vzorků, která vyplývá z tahových zkoušek. Při porovnání vzorku 2 a 3, tedy u vzorku se stabilizátory a bez nich, lze vidět značný nárůst MFI. Stabilizátory tedy plnily svou funkci i přes to, že výchozí PP už stabilizátory aditivován byl. U vzorku č. 8, do kterého bylo přidáno o polovinu menší množství iniciátoru než do vzorku č. 3, je index logicky menší. Ze srovnání naměřeného MFI vzorku 3 a 7 je možné vysledovat, že k rozdílnému chování taveniny dojde také při odlišném pořadí dávkování. U vzorku 7 docházelo k degradaci v menší míře, protože iniciátor nejdříve reagoval s PLA a ta až poté reagovala s PP. Obecně při měření MFI docházelo k odchylkám při stanovování, poněvadž u vzorků s nižší viskozitou se ukázalo obtížné přesné oddělování částí taveniny v přesných časových intervalech, směrodatná odchylka je proto největší u vzorků s největším MFI.

## 5 ZÁVĚR

Teoretická část bakalářské práce se zabývá shrnutím současných znalostí o vlastnostech polypropylenu a kyseliny polymléčné, dále pak radikálovým roubováním a modifikací nemísitelné směsi PP/PLA. Poté se zabývá různými faktory ovlivňujícími radikálovou roubovací reakci, tedy množstvím a typem použitého iniciátoru a vlivem teploty. Další součástí je studium vedlejších reakcí, které probíhají při radikálovém roubování v tavenině a důsledků, které tyto reakce mají na výsledný produkt.

Cílem experimentální části bylo připravit PP funkcionalizovaný PLA a kompatibilizovanou směs PP/PLA na přístroji Brabender Plasti-Corder. Podmínky roubování i modifikace byly 45 ot./min., 200 °C a čas roubovací reakce 10 minut. Vzorky byly připraveny za použití iniciátoru koncentraci 0,05 a 0,1 hm. % a dále za použití kompatibilizéru o koncentraci 4 a 8 hm. %. Dále pak byly připraveny vzorky odlišující se přítomností, či absencí dalšího stabilizátoru.

Na základě porovnání výsledků měření MFI a tahových zkoušek bylo zjištěno, že přidání stabilizátoru k roubovací reakci má zásadní vliv na výsledné vlastnosti PP-g-PLA. U vzorků nestabilizovaných docházelo k vysoké degradaci polymeru  $\beta$ -štěpením, což lze vysledovat z grafů točivého momentu. Kromě  $\beta$ -štěpení docházelo také k tepelné a mechanické degradaci materiálu jako následek příliš dlouhé zvolené doby hnětení. Porovnáním výsledků vzorků PP-g-PLA s kompatibilizovanými směsmi PP/PLA lze vidět značné rozdíly v tahových i reologických vlastnostech, které vyzdvihují právě modifikaci PP kompatibilizací oproti radikálovému roubování. Je však nutno podotknout, že tahové zkoušky vzorků s kompatibilizérem mají význačné odlišnosti u jednotlivých měřených tělísek vzorků. Tavenina těchto vzorků tak v tom případě nebyla zcela homogenní a vzhledem k malému množství získaných hodnot pro tahové zkoušky i MFI existuje možnost, že výsledky neodpovídají skutečnému chování vzorku v celém svém objemu.

U všech vzorků docházelo k značnému snížení prodloužení při přetrhnutí oproti čistému PP, proto by takto syntetizované materiály měly výrazně omezené využití v průmyslu.

Návrh dalšího postupu: tato práce by měla sloužit jako základ k dalšímu studiu témat PP-g-PLA a kompatibilizace PP/PLA blendu, jehož cílem bude vytvoření materiálu se zlepšenou biodegradabilitou bez výrazného ovlivnění mechanických vlastností a ceny pro výrobu těchto materiálů v průmyslovém měřítku.

## 6 LITERATURA

- [1] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 8085920727.
- [2] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 8070806176.
- [3] URBÁNKOVÁ, Radka. *Rozpustnost polypropylenů v uhlovodíkových rozpouštědlech* [online]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2010 [cit. 2017-03-23]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/1404>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jan Kratochvíla.
- [4] NATTA, Giulio. Polyolefins. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 6212, **84**(24), 4995-4995 [cit. 2017-03-25]. DOI: 10.1021/ja00883a086. ISSN 00027863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/abs/10.1021/ja00883a086>
- [5] WYPYCH, George. *Handbook of Polymers*. 2nd ed. Scarborough: Elsevier Science, 2016. ISBN 9781895198928.
- [6] BASTIOLI, Catia. *Handbook of Biodegradable Polymers*. 1. Shrewsbury: iSmithers Rapra Publishing, 2005. ISBN 9781859573891.
- [7] XANTHOS, Marino. *Reactive extrusion: principles and practice*. 1. New York: Distributed in the USA and Canada by Oxford University Press, 1992. Polymer Processing Institute books from Hanser Publishers. ISBN 01-952-0951-6.
- [8] MOAD, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science* [online]. Elsevier, 1999, **24**(1), 81-142 [cit. 2017-04-03]. DOI: 10.1016/S0079-6700(98)00017-3. ISSN 00796700. Dostupné z: [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00017-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00017-3)
- [9] OSSWALD, Tim A, Sylvana GARCIA-RODRIGUEZ, Sanjay K SHARMA, et al. *A Handbook of Applied Biopolymer Technology: Synthesis, Degradation and Applications*. 1. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011. ISBN 9781849731515.
- [10] PETRUŠ, Josef. *Roubování PP kyselinou itakonovou v přítomnosti sikativa = Grafting of PP using itaconic anhydride and drying agent*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2009. Vedoucí práce František Kučera.
- [11] AL-MALAIKA, S. *Reactive modifiers for polymers*. New York: Blackie Academic, 1997. ISBN 07-514-0265-6.
- [12] ŠIDO, Jiří. *Radikálové roubování PE/PP kopolymeru = Radical grafting of PE/PP copolymer*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2009. Vedoucí práce František Kučera.
- [13] YAZDANI-PEDRAM, M, H VEGA a R QUIJADA. Melt functionalization of polypropylene with methyl esters of itaconic acid. *Polymer* [online]. Elsevier, 2001, **42**(10), 4751-4758 [cit. 2017-05-08]. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00816-8. ISSN 00323861. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0032386100008168>
- [14] KUČERA, František. Preparation of Itaconic Anhydride Grafted Isotactic Polypropylene Via Reactive Extrusion. *Chemické listy*. 2007, 101(13), 52 – 53.

- [15] PESETSKII, S.S, B JURKOWSKI, Y.M KRIVOGUZ a K KELAR. Free-radical grafting of itaconic acid onto LDPE by reactive extrusion: I. Effect of initiator solubility. *Polymer* [online]. Elsevier, 2001, **42**(2), 469-475 [cit. 2017-05-09]. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00356-6. ISSN 00323861. Dostupné z: [https://doi.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/10.1016/S0032-3861\(00\)00356-6](https://doi.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/10.1016/S0032-3861(00)00356-6)
- [16] BHATTACHARYA, A. a B.N. MISRA. Grafting: a versatile means to modify polymers. *Progress in Polymer Science* [online]. Elsevier, 2004, 29(8), 767-814 [cit. 2017-05-10]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.05.002. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S007967000400067X>
- [17] SIGMA-ALDRICH. *Applications: Free radical initiators: Thermal Initiators: Decomposition Rate and Half-Life*. 1999, 2 s. Dostupné z: [http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/General\\_Information/thermal\\_initiators.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/General_Information/thermal_initiators.pdf)
- [18] POSPÍŠEK, Marek. *Chemické modifikace polypropylénových povrchů*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2014, 74 l. : il. Vedoucí práce František Kučera
- [19] ŠVESTKOVÁ, Dana. *Stanovení koncentrace anhydridů kyselin v roubovaných PP viskozimetrickou titrací taveniny = Determination of acid anhydrides concentrations using viscosimetric titration in a melt*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2009, 30 s. Vedoucí práce František Kučera
- [20] FENG, Chun, Yongjun LI, Dong YANG, Jianhua HU, Xiaohuan ZHANG a Xiaoyu HUANG. Well-defined graft copolymers: from controlled synthesis to multipurpose applications. *Chemical Society Reviews* [online]. 2011, **40**(3), 1282-1295 [cit. 2017-05-10]. DOI: 10.1039/b921358a. ISSN 03060012. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/b921358a>
- [21] SHI, Dean, Jinghui YANG, Zhanhai YAO, Yong WANG, Hongliang HUANG, Wu JING, Jinghua YIN a Giovanna COSTA. Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. *Polymer* [online]. Elsevier, 2001, **42**(13), 5549-5557 [cit. 2017-05-11]. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00069-6. ISSN 00323861. Dostupné z: [https://doi.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/10.1016/S0032-3861\(01\)00069-6](https://doi.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/10.1016/S0032-3861(01)00069-6)
- [22] PIVSA-ART, Sommai, Jutamas KORD-SA-ARD, Weraporn PIVSA-ART, Rutchaneekorn WONGPAJAN, Narongchai O-CHAROEN, Sorapong PAVASUPREE a Hiroyuki HAMADA. Effect of Compatibilizer on PLA/PP Blend for Injection Molding. *Energy Procedia* [online]. Elsevier, 2016/06, **89**(1), 353-360 [cit. 2017-05-11]. DOI: 10.1016/j.egypro.2016.05.046. ISSN 18766102. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.05.046>
- [23] PLOYPETCHARA, Nalin, Panuwat SUPPAKUL, Duangduen ATONG a Chiravoot PECHYEN. Blend of Polypropylene/Poly(lactic acid) for Medical Packaging Application: Physicochemical, Thermal, Mechanical, and Barrier Properties. *Energy Procedia* [online]. Elsevier, 2014, **56**(1), 201-210 [cit. 2017-05-11]. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.07.150. ISSN 18766102. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.150>
- [24] LEE, Hyun Sup a Jong Duk KIM. Effect of a hybrid compatibilizer on the mechanical properties and interfacial tension of a ternary blend with polypropylene, poly(lactic acid), and a toughening modifier. *Polymer Composites* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 2012, **33**(7), 1154-1161 [cit. 2017-05-11]. DOI: 10.1002/pc.22244. ISSN 02728397. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/pc.22244/full>

- [25] ČSN EN ISO 527-1. *Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 1: Základní principy*. 1997. Praha: Český normalizační institut, 1997, 16 s.
- [26] ČSN EN ISO 527-2. *Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty*. 1998. Praha: Český normalizační institut, 1998, 12 s.



## 7 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PP .....	polypropylen
PE .....	polyethylen
PLA .....	kyselina polymléčná (polylactic acid)
i-PP .....	isotaktický polypropylen
PP-g-MAH .....	polypropylen roubovaný maleinanhydridem
$\tau_{1/2}$ .....	poločas rozpadu
PLLA .....	kyselina polymléčná skládající se z L-enantiomerů
PDLLA .....	kyselina polymléčná skládající se z D- a L- enantiomerů
$T_m$ .....	teplota tání
$M_w$ .....	molekulová hmotnost
$\sigma$ .....	pevnost v tahu
$\varepsilon$ .....	relativní prodloužení
MFI .....	index toku taveniny
$\rho$ .....	hustota
LLDPE .....	lineární nízkohustotní polyethylen
I .....	iniciátor
K .....	kompatibilizátor
AO .....	stabilizátor
AO1 .....	primární stabilizátor
AO2 .....	sekundární stabilizátor
TM .....	točivý moment
$\sigma_{max}$ .....	maximální napětí
$\varepsilon_{max}$ .....	relativní prodloužení při maximálním napětí
E-Modul .....	Youngův modul pružnosti
$\sigma_{break}$ .....	napětí při přetržení
$\varepsilon_{break}$ .....	relativní prodloužení při přetržení
$\bar{x}$ .....	průměrná hodnota
$\Delta\bar{x}$ .....	směrodatná odchylka